PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number:

04-357025

(43) Date of publication of application: 10.12.1992

(51) Int. Cl.

B32B 7/02 B32B 9/00

B32B 15/04

(21) Application number: 03-191063

(71) Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22) Date of filing:

05. 07. 1991

(72) Inventor: MIYAZAKI MASAMI

ANDO HIDEKAZU

(30) Priority

Priority number: 40217628

Priority date : 05.07.1990

Priority country: JP

TP

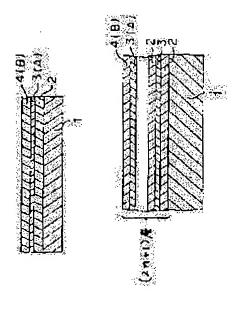
40232127

27. 11. 1990

(54) HEAT RAY SCREENING FILM

(57) Abstract:

PURPOSE: To contrive to improve the humidity resistance of the film concerned by a method wherein film having low internal stress is used as oxide fil-m in the heat ray screening film concerned produced by alternately laminating the oxide film and metal film onto a substrate. CONSTITUTION: In heat ray screening film concerned produced by alternately laminating oxide film 2, metal film 3 and the oxide film to one another in (2n+1) layers $(n\geq 1)$ onto substrate 1 the oxide film B 4, which is formed on the opposite side of the farthest metal film A 3 from the substrate 1, has the internal stress of 1.14m1010dyn/cm2 or less. Further, the oxide film B 4, which is formed on the opposite side of the farthest metal film A 3 from the substrate, when seen from the substrate, is the film made of one layer or multiple layers, in which at least one layer is made of film mainly consisting of zinc oxide.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] [Date of sending the examiner's decision of rejection [Kind of final disposal of application

other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特部庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-357025

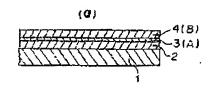
(43)公開日 平成4年(1992)12月10日

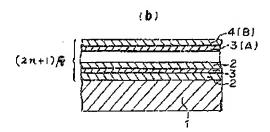
(51) Int CI.5	織則配号	庁內整亞番号	F J	技術表示管所
B32B 7/02	105	7188-4F		
	103	7188-4F		
9/00	Α	7365-4F		
15/04	Z	7148-4F		
				審査請求 未請求 請求項の数22(全 8 頁)
(21) 出膜番号	特頭平3-191063		(71)出題人	000000044
				組硝子株式会社
(22) 出頭日	平成3年(1991)7	₹ 5 🖯		東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
			(72)発明者	宮崎 正美
(31)優先權主頭番号	待願平2-176282			神奈川県横浜市神奈川区邓沢町1150番地
(32) 優先日	平2(1990)7月5日	3		短硝子株式会社中央研究所内
(33) 優先権主張国	日本(JP)		(72) 発明者	安藤 英一
(31) 優先權主張番号	特別平2-321273			神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
(32)優先日	平2(1990)11月27(ā		組硝子株式会社中央研究所内
(33) 優先権主張国	日本(JP)		(74)代理人	弁理士 泉名 謙治
			i	

(54) 【発明の名称】 熱線遮断膜

(57)【褒約】

【目的】 防拠性に優れた熱線越断膜を提供する。 【構成】 基体 1 上に酸化物膜 2、 会属膜 3、酸化物膜 2、 と交互に積層された (2n+1) 層 $(n\ge 1)$ の熱線越断膜において、基体からみて最も離れた酸化物膜 4 (B) を、 1.1×10^{10} dyn/cm² 以下の内部応力を育する 膜とする。





(2)

特開平4-357025

【特許請求の範囲】

【請求項1】基体上に酸化敏膜、金鳳鰈、酸化物膜、と交互に積層された(2m+1)層(n≥1)からなる熱線遠斯膜において、基体から見て、基体から最も離れた金属膜(A)の反対側に形成された酸化物膜(B)は、1.1 × 101°dyp/cm²以下の内部応力を有することを特徴とする熱線遮断膜。

【請求項2】前記金展膜(A)はAgを主成分とする金 展膜であることを特額とする請求項1記載の熱線選節 職.

【請求項3】前記酸化物膜(B)は酸化亜鉛を主成分と する膜を少なくとも1層有する、単層膜又は多層膜であ ることを特徴とする請求項1記載の紫線遮断膜。

【請求項 5】 C u K α 線を用いた X 線回折性による六方 品酸化亜鉛の (0 6 2) 回折線の回折角 2 0 (東心位 20 質) の値が34.00 以上34.88 以下の膜であることを 特徴とする請求項 4 配納の動線速断膜。

【請求項6】前記酸化物膜(B)は、7.0×10°dyn/ce*以下の内部応力を有する膜を含む少なくとも2層からなる多層膜であることを特徴とする請求項1記載の熱線底断線。

【請求項7】前記7.0 ×10°dyn/cm²以下の内部応力を有する膜は、酸化锅を主成分とする膜であることを特徴とする語求項6 記載の熱敏趣節機。

【請求項8】前記酸化物戦(B)は、7.0 ×10 dyn/cri 以下の内部応力を有する酸化類を主成分とする膜を少なくとも1層と、酸化重鉛を主成分とする膜を少なくとも 1層有する多層膜であることを特徴とする請求項7記載の熱熱適的暖。

【請求項9】前記酸化物膜(B)以外の酸化物膜のうち 少なくとも1層も1.1 ×100 dyn/cm 以下の内部応力を 有することを特徴とする請求項1配載の熱線適断膜。

【請求項10】前記酸化物財(B)を構成する複数の層のうち、基体から最も離れた層は、他の基体と積層するために介在させるプラスチック中間膜との接着力調整層 40であることを特徴とする請求項3配減の熱線透析膜。

【請求項11】基体上に酸化物膜、金属膜、酸化物膜、 と交互に積層された(20+1)層(0≥1)からなる熱線遮断膜 において、基体から見て、基体から最も離れた金属膜 (A)の反対側に形成された酸化物膜(B)は、酸化型 動を主成分とする膜を少なくとも1層有する1層又は多層からなる膜であり、酸化亜鉛の結晶系が六方晶であ り、護熱線遮断膜のCuKα線を用いたX線恒析法による大方晶酸化亜鉛の(002)回折線の回折角20(生 特徴とする熟線遮断鎖。

【請求項12】CuKα線を用いたX線回折法による六方晶酸化亜鉛の(002)回折線の回折角2θ(重心位置)の値が34.00°以上34.88°以下であることを特徴とする請求項11記載の無線通所膜。

【請求項13】前配金碼膜(A)はAgを主成分とする金属膜であることを特徴とする請求項11記載の緊線遮 衡膜。

【請求項14】前記酸化物與(B)を構成する複数の層 10 のうち、基体から最も離れた層は、他の基体と積層する ために介在させるプラスチック中間臍との接着力調整層 であることを特徴とする請求項11組載の熱線変筋膜。

【請求項15】基体上に酸化物膜、金属膜、酸化物膜、 と交互に積層された(2n+1)層(n≥1)からなる熱辣遮断膜 において、基体から見て、基体から最も離れた金属膜 (A)の反対側に形成された酸化物膜(B)は、酸化矩 鉛を主成分とする膜を少なくとも1層と、酸化氮を主成 分とする膜を少なくとも1層する多層膜であることを 特徴とする熱線遮断機。

「路球項16】前配酸化物膜(8)は、酸化亜鉛を主成分とする膜と、酸化銀を主成分とする膜とが交互に積層された3層以上からなる多層膜を有することを特徴とする請求項15記載の熱線鐵筋膜。

【請求項17】前記酸化物膜(B)は、酸化亜鉛を主成分とする源、酸化錫を主成分とする膜、酸化皿鉛を主成分とする膜、酸化皿鉛を主成分とする膜、と交互に積層された3層、5層、7層、あるいは9層からなる多層膜を有することを特徴とする請求項16記載の熱線遠断膜、

【翻求項18】前記酸化物膜(B)は、酸化鍋を主成分とする膜、酸化亜鉛を主成分とする膜、酸化鍋を主成分とする膜、酸化鍋を主成分とする膜、と交互に積層された3層、5層、7層、あるいは9層からなる多層膜を有することを特徴とする語求項16記載の熱線遊断膜。

【請求項19】酸化亜鉛の結晶系が六方鼻であり、Cu K α線を用いた X 額回折法による六方晶酸化亜鉛の (0 02)回折線の回折角 2 θ (重心位置)の値が33.88 。 以上35.00 。以下の嗅であることを特徴とする請求項1 5 記載の熱線起断跌。

【請求項20】前記金属膜(A)はAgを主成分とする う 金属膜であることを特徴とする請求項15記職の熱線遮 物理

【請求項21】前記酸化物牌(B)以外の酸化物膜のうち少なくとも1層も、酸化亜鉛を主成分とする膜を少なくとも1層と、酸化器を主成分とする膜を少なくとも1層内する多層膜であることを特徴とする請求項15配数の熱線遮断機。

層からなる膜であり、酸化亜鉛の結晶系が六方晶であ り、減熱線透断膜のCu Kα線を用いたX線回折法によ る六方晶酸化配鉛の (002) 回折線の回折角2θ(第 心位置) の値が33.88 以上35.00 以下であることを 50 であることを特徴とする請求項15記載の熱線遮断膜。

-154-

(3)

20

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は耐久性、特に耐湿性や耐 酸性の優れた熟練遠断漢に関する。

3

[0002]

【従来の技術】基体表面に酸化物膜、Ag膜、酸化物膜 を順に積層した3層からなる膜、または酸化物膜、Ag 膜、酸化物膜、Ag膜、酸化物膜を順次積層した5層か らなる膜等の(2n+1)層(n≥1)からなる膜は、Low-氏 るLow-E膜を形成したガラスは、Low-Eガラス と呼ばれている。

【0003】これは、室内からの熱熱を反射することに より室内の温度低下を防止できる機能ガラスであり、暖 房負荷を軽減する目的でおもに寒冷地で用いられてい る。また、太陽熱の熱線遮断効果も有するため、自動車 の窓ガラスにも採用されている。途明でありかつ導電性 を示すため、電磁遮蔽ガラスとしての用途もある。導電 作プリント等からなるバスパー等の運電加熱手段を設け れば、通常加熱ガラスとして用いることができる。

【0004】おもなしow-Eガラスとしては、2n0 /Ag/ZnO/ガラスという鏡構成を有するものがあ げられる。しかし、このような膜では、耐擦傷性、化学 的安定性などの耐久性に欠けるため、単板で使うことが できず、合わせガラスまたは復層ガラスにする必要があ った。特に耐退をにも問題があり、空気中の湿度や合わ せガラスとする場合の中間膜に含まれる水分により、白 色斑点や白濁を生じる。また、乙nOは耐酸性も不十分 であるため、空気中の酸性物質によって劣化する不安が あった。このようなことから、単板での保管やハンドリー30 ングに注意を張していた。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来 技術が有していた上記の欠点を解決し、耐久性、特に耐 鑑性や耐酸性の優れた熟練遮断鎖を提供しようとするも のである.

[0006]

【課題を解決するための手段】本願の第1発明は、上述 の課題を解決すべくなされたものであり、基体上に酸化 物膜、金属膜、酸化物膜、と交互に積層された(20+1)層 (n≥1)からなる熱療證断膜において、基体から見て、基 体から最も離れた金属膜(A)の反対側に形成された酸 化物膜 (B) は 1.1×100 dya/cm 以下の内部応力を有 することを特徴とする熱線遮断膜を提供するものであ

【0007】本願の第2発明は、上述の課題を解決すべ くなされたものであり、基体上に酸化物膜、金属膜、酸 化物膜、と交互に積層された(2n+1)層(n≥1)からなる熱 銀遮断膜において、基体から見て、基体から最も離れた 金属膜(A)の反対側に形成された酸化物膜(B)は、 酸化亚鉛を主成分とする膜を少なくとも1層有する1層 又は多層からなる膜であり、酸化亚鉛の結晶系が六方晶 であり、該熱線遮断膜のCuKの線を用いたX線回折法 による六方晶酸化亜鉛の(002)回折鎖の回折角20 (嵐心位置) の鎧が33.88 °以上35.00 °以下であるこ とを特徴とする熱釈迦断臓を提供するものである。

【0008】本原の第3発明は、上述の課題を解決すべ (Low-Emissivity)膜と呼ばれる熱線遮断膜であり、かか 10 くなされたものであり、基体上に酸化物膜、金属膜、酸 化物膜、と交互に積層された(2m+1)層(m≥1)からなる熱 線迹断膜において、基体から見て、基体から最も離れた 金属膜(A)の反対側に形成された酸化物膜(B)は、 酸化亜鉛を主成分とする膜を少なくとも1層と、酸化錫 を主成分とする機を少なくとも1周有する多層膜である ことを特徴とする熱線遮断膜を提供するものである。

> 【0009】以下に第1発明および第2発明における酸 化物膜(B)について説明する。

【0010】上述のように、従来のLow-Eガラス (膜構成: 2πΟ/Ag/2πΟ/ガラス) の場合、単 板で盆内放置すると、空気中の湿気により白色斑点や白 獨を生じる。白色斑点や白洲の存在する膜を走査型電子 知畿錢(SEM)で観察することにより、膜の表面にひ びわれやしわの存在、及び膜の刺離の存在が確認され

【0011】この脳の剝離部について、AgおよびZn の各元素について元素分析を行なったところ、Agは料 離の客無にかかわらずほぼ一定量存在するのに対して、 Znは剥離他で検出量がほぼ半分になっていた。つま り、剔離は最上層のZnO層とAg層の界面でおこって いることがわかった。

【0012】次に、耐湿試験 (50℃、相対湿度95% 雰囲気中、6日間放置)前後の試料をCuKa線を用い たX線回折法で潤べた。六方晶酸化亜鉛の(002)回 折線、立方品Agの(111)回折線について、回折角 2 8 (ピーケの重心位置)、結晶面間隔d、積分幅 I. W. をそれぞれ表1に示す。

【0018】 X 辣回折法におけるピークのずれの程度に より内部応力による格子巫の程度を検出することができ る。ZnO(b)/Ag/ZnO(a)/ガラスという 試料の場合、最上層の2nO(b)によるビークが、2 n O (a) によるピークの5~15倍の強さで検出され るため、試料全体におけるX額面折法のZnOのビーク は、若干ZnO(a)による影響があるかもしれない が、ほとんど最上層の六方品2n〇(b)によるビーク と考えて良い。

[0014]

【表1】

5

		002回折線 耐湿試験後	-	11回折線 附温站映後
2 θ (deg.)	33,78	33. 91	38.09	38.09
d (Å)	2. 650	2.641	2.861	2.861
I. W. (deg.)	0.510	0.623	0,977	0.675

【0015】 表1より、耐塩試験前のLow-B膜のZnOの(002) 回折線は、2nO粉末の20=34.44。 と比較するとかなり位置がずれている。これは、結晶歪の存在を示唆している。この結晶歪は、膜の内部応力によるものと考えられる。耐湿試験前サンプルでは、結晶面間隔doez=2.850 Aとなっており、2nO粉末のdoez=2.602 Aと比較すると1.8 %大きい。このことから、結晶がかなり大きな圧縮応力を受けていることがわかる。耐湿試験後のサンブルでは、doez=2.641 Aとなっており、やや結晶歪が小さくなっている。これは、最上層の六方晶 2nOの内部応力が、ひび、しわ、剥離により一個模和されたことと対応している。

【0016】Agの(111)回紆線に関しては、耐湿 試験後の積分陽が小さくなっていることから、耐湿試験 を施すことにより、Agが粒成長すると考えられる。

【0017】つまり、白海発生のメカニズムは、最上層のZnO膜が内部応力に耐えされず、Ag膜との界面から剥離、破損し、次に緩の劣化、即ち粒径が増大し、かかる破損した表面および大きな類粒子により光が放乱されて白海して見えるものと考えられる。表1の何では、内部応力は圧縮応力であるが、内部応力には圧縮応力と引張応力の2強類があり、いずれも膜破損の原因となると考えられる。以上のことから、本発明は、湿気による白海を抑える為には、最上層ZnO膜の内部応力低減が有効であることを見出した。

【0018】図1に本発明の熱線遮断膜の代表例の断面図を示す。図1(a)は、3層からなる熱森遮断膜の附面図、図1(b)は、(2n+1)層からなる熱線遮断膜の断面図である。1は基体、2は硬化物膜、3は金属膜、4は内部応力の低い酸化物膜(B)である。本発明における基体1としては、ガラス板の他、ブラスチック等のフィルムや板も使用できる。

【0019】酸化物膜(B)は、内部吃力が1.1×10% dyn/cu*以下の膜であれば良く、特に限定されない。膜の内部応力は、膜の成膜条件により大きく異なり、低内部応力の膜を成膜するときは、成膜条件を精密に創御する必要がある。膜の内部応力を低減化できる傾向を示す方法としては、成膜時(特にスパッタリング法による場合)の成膜雰囲気の圧力(スパッタ圧力)を高くする、成膜中に基板加熱を施す等、成膜条件を変える方法や、成膜後に加熱処理を胸す方法等が挙げられる。それぞれの具体的な条件は、成膜接置に応じて遅べばよく特に限50

定されない。

10 【0020】酸化物膜(B)の膜材料としては、特に限定されない。1層でもよいし、多層でもよい。例えば、本発明の熱線遮断膜を内側にしてブラスチック中間膜を介してもう1枚の基体と積層して合わせガラスとする場合に、かかるプラステック中間膜との接着力の調整、もしくは、耐久性向上の目的で中間膜と接する層として、100人以下の酸化物膜(例えば、酸化ケロム膜)を形成する場合があるが、このような膜を含めて2層以上の構成とすることもできる。

【0021】酸化物酸(B)を構成する具体的な限としては、特に限定されない。何えば、ZnOを主成分とする膜、SnOzを主成分とする膜、TiOzを主成分とする態、これらの2種以上を含む積層膜などが挙げられる。これらの膜に、酸化状態でZn²よりイオン学低の小さい他の元素を添加すると、成膜条件によりかなりのパラツキがあるが、その膜の内部応力を低減できる傾向がある。

【0022】特に、酸化物膜(B) を構成するZnO模に関しては、上述のように、大方局酸化亜鉛の内部応力と、CuKの線を用いたX線回折による回折角20(建立位置)とがほぼ対応している。酸化亜鉛を主成分とする膜の結晶系は大方晶である。本発明の熱線遮断膜の耐久性向上のためには、熱線遮断膜のCuKの線を用いたX線回折において、大方晶酸化重鉛の(002)回折線の回折角20(重心位置)が33.88°から35.00°の間の値、特に、84.00°から34.88°の値であることが好ましい。回折角20が34.44°以下の値は、圧縮応力、34.44°以上の値は、引張応力を示す。

【0023】 Zn O膜に、酸化状態でZn**よりイオン 学径の小さい他の元素を添加(ドープ) する場合にも、 成製条件により異なるが、内部応力を低減できる傾向が あり、かかる元素としては、Al、Si、B、Ti、S n、Mg、Cr等が挙げられる。従ってこれらのうちか ら少なくとも1種をドープしたZn Oを主成分とする数 も、Zn O膜と同様に使用できる。ドープ量は、Al、 Si、B、Ti、Sn、Mg、Crのうち少なくとも1 種を、Znとの合計量に対して、原子比で10%以上と しても、内部応力低減効果は変わらないことが多いの で、10%以下程度で十分である。このような、他の元 素をドープしたZn O膜についても、六方晶酸化更配の (002) 回折線の回折角28(壁心位置)に関して、

特別平4-357025

ZnO膜と同様のことがいえる。

【0024】酸化物膜(B)の鱗厚は、特に限定されな いが、熱線遮断膜全体の色潤、可視光透過率を考慮する と、200~700人が望ましい。

【0025】酸化物膜(B)を酸素含有雰囲気中で反応 性スパッタリングにより成蹊する場合は、金属膜(A) の酸化を防ぐために、まず金属膜(A)上に酸素の少な。 い雰囲気中で得い金属膜もしくは酸化不充分な金属酸化 物質を形成するのが望ましい。この薄い金属膜は、酸化 て上述の酸化物膜(B)の好ましい膜厚は、かかる薄い 金属膜が酸化されてできた酸化物膜の膜厚も含んだ膜厚 である。本明細書において、金属膜3上に形成する酸化 物膜に関しても、同様である。

【0026】酸化铷膜(B)としては、高内部応力の膜 と低内部応力の膜を組み合わせて2層以上の構成とした 多層膜を用いることもできる。低内部応力の膜として は、成膜条件によるが、比較的、7.0 ×10° dyn/em²以下 の内部応力の低い膜が形成しやすい、SnOz 膜が挙げ られる。具体的な例としては、ZnO/SnO2/ZnOや、SnO2/Z 20 かる熱線建断膜の耐湿性の関係を表2に示す。 mO/SnOz のような3層系や、 InO/SnOz/InO/SnOz/InO や、SnO₂ /ZnO/SnO₂ /ZnO/SnO₂ のような 5 層系、あるいは*

*同様に交互に稼磨した7層系、9層系など、ZnO膜 と、SnOz 膜を交互に積層したものが挙げられる。

【0027】この場合、これらの積層膜を有する酸化物 膜(B)全体の内部応力が、1.1 ×10 dya/cm 以下で あればよく、必ずしも酸化亜鉛のX線回折の回折角が上 述の値でなくともよい。 もちろん2m〇膜も内部応力が 低く、酸化亜鉛のX線回折の回折角が上述の範囲内であ れば、なお好ましい。

【0028】 このように、酸化物酸(B) として高内部 物験 (B) の成膜中に酸化されて酸化物膜となる。 従っ 10 応力の膜と低内部応力の膜を組み合わせて2層以上の講 成とした多層膜を用いる場合、合計200~700人で あれば積眉数及び1階の膜厚は、装置に応じて選べば良 く特に限定されない。また、各層の膜厚がそれぞれ異な っても良い。

> 【0029】酸化物酸(B) 1層(450A)の内部応 力、および、ガラス/2nO(450A)/Ag(10 0 A) の上に同様の酸化物膜(B) (450A) をスパ ッタリング法により形成した熟練遮断膜の六方品酸化亚 鉛の (002) 回折線の回折角20 (且心位置) と、か

[0030] 【妻2】

	酸化核膜 (B) 450Å		隆化物膜(B) /Ag /ZuO/ ガラス 450Å 100Å 450Å		
	材料	内部达力' (dyn/cm²)	InO の002 回折線 回折角 2 0 (deg.)	附返性	
1	ZnO	1.5×10 ¹⁰	33.78	×	
2	ZnO	1.0×10 ¹⁰	33.89	Δ	
Э	ZnO	6.3×10 ⁸	34. 10	0	
4	ZnO	1.0×10°	34. 42	0	
5	A1F-7ZnO	6.2×10 ⁵	34.10	0	
6	BドープZnO	9.5×10°	33.89	0	
7	SiドープZnO	7.8×10°	88.99	0	
8	TiドープZnO	4.6×10 ⁶	34. 21	0	
9	CrF-JZno	6, 1×10°	34.12	0	
10	Mg F-JZnO	7.9×10 ^a	88.99	0	
11	SnドープZnO	8.7×10°	34, 18	0	
12	In0/SeO ₂ /In0				
	/SpO _e /In0	9.2×10°	_	0	

【0031】耐湿性は、50℃、相対湿度95%の雰囲 気中に6日間放置するという試験を行い、評価した。評 価基準は、限の網部付近に白濁がなく、直径1 mm以上 の白色麻点が現れなければ〇、頭の端部付近に白濁がな く、直径 1~2 mmの白色斑点が現れたものを△、膜の 50

始部付近に自濁が現れたもの、又は直径2mm以上の自 1、Sn、Mg、Crのドープ量は、すべて、Znとの 総量に対して原子比で4%である。

【0032】サンプル2は、サンプル1より、成膜時の

雰囲気の圧力を高くしたもの、サンプル3は、サンプル 1より、成蹊時の基板温度を高くしたもの、サンプル4 は、成膜した後に加熱したものである。表2より、熱線 遊断膜の間褪性は、膜材料や、単層、多層によらず、内 部応力や、ZnOの(002)回折線の回折角26(重 心位置)によることがわかる。

【0033】次に、本願の第3発明における酸化物膜 (B) について説明する。酸化物膜(B) として、酸化 亜鉛を主成分とする膜を少なくとも1層と、酸化螺を主 成分とする膜を少なくとも1層書する多層膜を用いる 10 と、耐酸性に優れた熱線遮断膜を実現できる。酸化糊 は、耐酸性に優れ、屈折率等の光学的性質は酸化亜鉛と ほば等しいので、このように従来の酸化亜鉛膜の一部を 酸化鰯で置換することにより、光学性能は維持したま ま、従来より耐酸性に催れた酸化物膜(B)を構成でき る。一方、スパッタリング法、特に直流スパッタリング 法により成膜する際、酸化亜鉛膜は、酸化螺より高速で 成膜できる為、上記附酸性と成膜速度とを考慮しなが ら、酸化物膜 (B) の膜構成および膜厚を決めれば良

[0034] 酸化物膜(B)の膜厚は、特に限定されな いが、熱線遮断膜全体の色調、可視光透過率を考慮する と、200~700人が望ましい。積層数及び1層の膜 原は、装置に応じて選べば良く特に限定されない。ま た、各層の順厚がそれぞれ異なっても良い。

【0035】酸化亜鉛は、薄い鎖に分割して酸化亜鉛1 層の膜障を薄くしたほうが、膜の層辺からの酸の影響に 耐えやすい。したがって、具体的な膜構成としては、Zn O/SnOz/ZnOや、SnOz/ZnO/SnOz のような3層系や、 ZnO /SaOz/ZnO/SnOz/ZnOや、SnOz/ZnO/SnOz/ZnO/SnOzのよう な5層系、あるいは同様に交互に積層した7層系、9層 系などのように構成して、酸化亜鉛1層の膜厚を200 A以下、好ましくは180A以下とするのが良い。特に 好ましくは100人以下として上記5層系で構成するの が望ましい。成膜時の生産性を考慮すると、各層の成膜 速度に比例した膜厚に調整して全体で450人程度の上 記5層系の積層膜が好ましい。

【0036】かかる酸化物膜(B)は、さらに内部応力 が1.1 ×100 dyn/cm 以下であればより好ましい。酸化 亜鉛の内部応力が低ければ、膜の周辺からの酸の影響に よっても膜が剥れにくくなるので、耐酸性および上述の 耐湿性の点からも、酸化亜鉛の内部応力が低いことが好 ましく、X線回折法による脓化亜鉛の(602)回折線 の回折角29 (重心位置) が33.88 から35.00 の間 の値、特に、34.06 °から34.88 °の値であれば、なお 好ましい。

【0037】酸化物膜(B)以外の酸化物膜2の材料 は、特に限定されない。ZnO、SnOs、TiOs、 これらの2種以上を含む積層膜、これらに他の元素を樹

と、ZnO、SnO2、ZnO-SnO; を交互に2層 以上積層させた膜、A1、S1、B、T1、Sn、M g、Crのうち少なくとも一つを2nとの総量に対し合 計10原子%以下添加した乙m〇膜が好ましい。

10

【0038】色調、可視光透過率を考慮すると、酸化物 腱2は200人~700人であることが望ましい。 積度 膜の場合、合計200A~700人であればよく、それ それの層の膜厚は限定されない。特に、酸化物膜、金属 膜、酸化物膜、金属膜、酸化物膜、という 5層構成、あ るいは5層以上の膜補成の熱線遮断膜の場合、最外層の 酸化物膜(B)以外の酸化物膜2や内部応力が 1.1×10 15 dya/cm 以下の膜を用いることが望ましい。

[0039] 本発明における金属製3としては、Ag. またはAu、Cu、Pdのうちの少なくとも一つを含む Agを主成分とする頗などの、熱級遊断性能を有する欝 が使用できる。金属膜3は、かかる熱線遮断性能を有す る金属膜の他に、各種の機能を有する金属層を有してい てもよい。何えば、熟願途断性能を有する金属膜と酸化 物膜 (B) や酸化物膜2との間の接着力を調整する会属 層や、熱線遮断性能を有する金属膜からの金属の拡散防 止機能を有する金属層等が維げられる。これらの機能を 有する金属層を構成する金属の例としては、2n, A 1, Cr, W. N 1, T 1 や、これらのうち 2 種以上の 金属の合金等が発げられる。

【0040】これらの金属層を含む金属膜3全体の膜壁 としては、熱線遮断性能及び可視光透過率等とのかねあ いを考慮して、50A~150A、特に100A程度が 適当である。

[0041]

【作用】歳化物膜(B) として 1.1×100 dya/cm 以下 の低内部応力の膜を用いることにより従来の熱線遮断膜 に比べて耐湿症が著しく改善される。これは、酸化物膜 の低内部応力化により、酸化物膜が破損しにくくなり、 温気による劣化が抑えられるためと考えられる。また、 酸化物膜(B)に、酸化爆を主成分とする膜を導入する ことにより、耐酸性が向上する。

[0042]

[宏統例]

(実施例1) 電流スパッタリング法により、ガラス基板 上に、Ar:O2=2:8の 6.5×10 *Torrの雰囲気中 で、A1を2nとの総島に対してA1を3.0原子%含 む金属をターゲットとして、A1ドープZnO膜を450 A形成し、次いで、Arのみの 6.5×10° Torrの雰囲気 中で、Agをターゲットとして、Ag膜を100 A形成 し、次いで雰囲気を変えずに、AlをZnとの絶量に対 して3. 0原子%添加した会風をターゲットとして、20 入程度のごく薄いA!ドープスカ膜を形成し、最後に、 Ar: O2 = 2:8の 6.5×10°3 Torrの雰囲気中で、A 1を2nとの総量は対して3. 0原子%添加した金属を 加した関等が使用できるが、さらに、生産性を考慮する 50 ターゲットとして、上記Ag膜上にA1ドープZnO膜

特開平4-357025

11

を形成した。

【0043】A1ドープスn〇鰈の成膜中に、ALドー プ2n膜が酸化雰囲気中で酸化されてA1ドープ2n0 膜となったので、Ag膜上に形成されたA I ドープ2 n O鎖の総順厚は、450 Aであった。成順中の基板温度は 室温、スパッタ電力接度は、A1ドープZnO膜の成膜 時には2. 7%/cm²、Ag膜の成膜時には、0. 7%/cm² であった。

【0044】得られた熱線遮断鎮をX線回折接で調べた 位置) は 84.12° であった。 同様の条件で作製したA1 ドープZ n O膜 1 層 (450 Å) の内部応力は5.2×10 dy 8/c=2 であった。

【0045】上記熱練遮断膜について、50℃、相対湿 度95%の雰囲気中に6日間放置するという耐湿試験を 行なった。耐温試験後の外側は、ごく微小の斑点は見ら れたものの、目立った自合発点及び自濁は観察されず良 好であった。 附継試験後の膜表面のSEM写真におい て、蜈衰面に、ひびわれ、しわ、剥離はほとんど観察さ れなかった。

【0046】上記熱線遮断膜を形成したガラスを、膜を 内側にして、プラスチック中間膜を介してもう1枚の対 ラス板と積層して合わせガラスとした。かかる合わせガ ラスについても同様の耐湿試験を行った。耐湿試験14 日目でも白潤や斑点は全く生じていなかった。

【0047】 (実施例2) RPスパッタリング法によ り、ガラス基板上にZnO膜、Ag膜、AlドープZn O膜をそれぞれ450A、100A、450Aの膜原 で、順次積層させて、熱線遮筋膜を作成した。ターゲッ O(2nO 98望量%、A1: O: 2蛋量%) 空用 vi、Arガスによりスパッタリングをおこなった。スパ ッタ圧力は 1.8×10⁻¹ Tarr、基板湿度は室湿、RFスパ ッタ電力密度は3%/cm² であった。

【0048】得られた熟練遮断頭をX線回紆法で調べた ところ、ZaOの(002) 画折線の画折角20(重心 位置) は 34.00° であった。上記と同様の条件で作製し たA 1 ドープ2 n O膜の内部応力は 6.2×10 dyn/cn²で あった。以上の膜について、上記(実施例1)と同様の 存在するが、目立った自色斑点及び自渦は見られず、耐 **湿性は良好であった。**

【0049】 (実施例3) 上記実施例2と同様の方法に より、ZnO/SnO₄ /ZnO/SnO₂ /ZnO/Ag/ZnO/ ガラスという膜 構成のLow-E膜を作製した。Agは100A、Ag とガラスの間の2nOは450A、Agの上の2nOお よびSn〇。 製はいずれも90Åであった。 ZnO及び Agは2nの及びAgターゲットをArガスでスパッタ リングし、SinOz はSinOz ターゲットをAr, Oz

板温度、2m〇及びAg成膜の際のスパッタ電力は上記 実施例と同様である。Sn〇:成膜の豚はスパック電力 密度は1 V/cm²、Ar: O2 ガス液量比は8:2であっ

12

【0050】上記と同談の条件で作製した、Zu0/Sn92/2 nO/SnO2/InO 膜の内部応力は 9.2×10 dyn/cm であっ た。ここで得た熱療證断膜の耐湿性は、上記実施例と同 後退好であった。

[0051] (実施例4) 上紀実施例3と同様の方法に ところ、2 n Oの (0 0 2) 回折線の回折角 2 θ (登心 10 より、200/Sp02/2n0/Sp02/2n0/Sp02/2n0/Sn02/2 nO/ ガラスという膜縁成の熱線遮断膜を作製した。Ag は100人、これのおよびられつ、頃はいずれも1階9 0 Aであった。ターゲット及びスパッタリングガス、ス パッタ圧力、基板温度、パワー密度は実施例3と同様で あった。

> 【0052】この条件で作製した、ZnO/SnOs/ZnO/SnOs/ ZnO 膜の内部応力は 9.2×10°dgm/cm²であった。得られ た熱線速断膜の附続性は、上記実施例と同様良好であっ

【0053】 (実施例6) 上配実施例2と同様の方法に 20 より、ガラス基板上に2nO膜、Ag膜、2nO膜をそ れぞれ、450人、100人、450人の鎮厚で、順次 積層させた。ターゲットは、2n0、Agを用い、Aェ ガスによりスパッタリングをおこなった。スパッタ圧 カ、基板温度、スパッタ電力密度は実施例2と同様であ る。成膜後の膜をN2 雰囲気中400℃で1時間加熱処 理をおこなった。

【0054】加熱処理後の熱無遮断膜をX縁回折法で調 べたところ、Z n O (0 0 2) 回折線の回折角 2θ (単 トは、それぞれ、ZnO、Ag、Al: O; を含むZn 30 心位置) は 34.42° であった。この熱線遮断線の耐湿性 は、上記実施例と同様良好であった。

> 【0055】(比較例1)上配実施例と同様の方法によ り、ガラス基板上にZnO膜、Ag膜、ZnO膜のそれ ぞれ450人、100人、460人の膜厚で、順次積層 させた。ダーゲットは、2nO、Agを用い、Arガス によりスパッタリングをおこなった。スパック圧力、基 板温度、スパッタ電力密度は実施例2と同様である。

【0056】得られた熱線遮断膜をX線回折法で調べた ところ、2nO(002)回折線の回折角2母(富心位 耐湿試験を行なった。試験後の膜は、ごく微小の斑点は 40 蹬)は 38.78°であった。この条件で作製した2nO轅 の内部的力は 1.5×10¹⁰ dyn/cm であった。

> 【0057】耐湿試験後の熱線遮断膜は、全面がうすく 白濁しており、直径1 mm以上のはっきりした白色遊点 もかなり见られた。耐温試験後のSEM写真によれば、 膜表面会体にわたって、ひびわれがひろがっており、襞 の破損が着しいことがわかった。

【0068】上記熱線遮断膜を形成したガラスを、膜を 内側にして、プラスチック中間膜を介してもう1枚のガ ラス板と積層して合わせガラスとした。かかる合わせガ 混合ガスでスパッタリングして得た。スパッタ圧力、基 50 ラスについても同様の耐湿試験を行った。 散器試験14

(8)

特開平4-357025

13

日目には白濁や斑点がはっきり認められた。

【0059】 (実施例6) Zn、Sn、Agの金属ター ゲットをそれぞれ用いて、Ag膜はアルゴン努団気中で 直流スパッタリング法により、SnOz膜、ZnO膜は 酸素含有雰囲気中で反応性直流スパッタリング法によ 1) . ZnO/SnO2/ZnO/SnO:/InO/Ag/ZnO/SnO2/ZnO/SnO2/ZnO / ガラスという膜構成の緊急遮断膜を作製した。Agは 100点、2nの、5nの。はいずれも1層90点であ った。かかる熱線遮断膜付きガラスの可視光線遜過率は 86%、エミッシピティは0、06であった。

【0060】この熱線速断膜付きガラスを1規定の塩酸 に侵渡するという耐酸性試験を行った。侵渡後2分まで は変化がなかったが、3分後には、膜の場から一部茶色 っぽく変色しはじめ、5分後には、膜の一部に刺離して いる部分が見られた。

【0061】 (比較例2) Zu、Agの金属ターゲット をそれぞれ用いて、Ag膜はアルゴン雰囲気中で直流ス バッタリング法により、2n0膜は酸素含有雰囲気中で 反応性直流スパッタリング法により、2n0/Ag/2n0/ ガラ スという順構成の教練選節順を作製した。A8は100 20 用途に応じて、光学性能を調節することができる。 A、ZnOは450Aであった。かかる無線遮断膜付き ガラスの可視光線透過率は86%、エミッシピティは 0.06であった。

【0062】この熱線遮断膜付きガラスを1規定の塩酸 に浸漬するという耐酸性試験を行った。浸渍直後から膜 が剝離し始め、5分後には、熱線遮断膜が全部ガラスか ら別離し、消失した。

[0063]

【発明の効果】本強明による熱線遮断膜は、耐湿性およ び耐酸性が著しく改善されている。このため、単板での 取扱が容易になると考えられる。また単板での室内長期 保存の可能性も実現する。さらに、自動車用、建築用熱 線遮断ガラスの信頼性向上につながる。又、合わせガラ スとした際にも中間限が含有している水分によって劣化 することがないので、自動車用、連築用等の合わせガラ スの耐久役が向上する。

14

【0084】本発明の熱酸遮断膜は、金属膜を有してい 10 るため、熱線遮断性能とともに導電性もある。従って、 本発明の熱線遮断膜は、この導電性を利用して、穏々の 技術分野に使用できる。例えば、エレクトロニクス分野 においては、電極として(太陽電池の電極などにも使用 できる)、また、週電加熱窓においては、発熱体とし て、あるいは、窓や電子部品においては、電磁波遊蔽膜 として、使用できる。場合によっては、本苑明の熱執途 断膜は、基体の上に、各種の機能を含する膜を介して形 成することもできる。このような場合には、本発明の熱 線遮断膜の各膜の最適膜厚を選択するなどにより、その

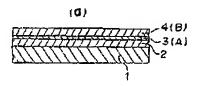
【図面の簡単な説明】

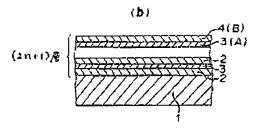
【図1】本発明による熱線遮断銭をガラス上に形成した 熱線環断ガラスの一例の断面図

【符号の説明】

- 1 基体
- 2 酸化物膜
- 金属膜
- 酰化物膜 (B)

【図1】





特開平4-357025

```
【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】第2部門第4区分
【発行日】平成11年(1999)8月3日
```

【公開香号】特開平4-357025

【公開日】平成4年(1992)12月10日

【年通号数】公開特許公報4-3571

【出願香号】特願平3-191063

【国際特許分類第6版】

8328 7/02 105 103 9/00 15/04 [FI] 8328 7/02 105 103 9/00

15/04

【手統領正書】

【提出日】平成10年7月6日

【手統簿正1】

【補正対象書類名】明細書

【舖正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】熱線遮断膜

【特許請求の範囲】

【請求項<u>1</u>】基体上に酸化物膜、金属膜、酸化物膜、と交互に補層された(2 n + 1)層(n ≥ 1)からなる熱線遮断膜において、基体から見て、基体から最も解れた金属膜(A)の反対側に形成された酸化物膜(B)は、酸化亜鉛を主成分とする膜を少なくとも1層有す<u>る膜</u>であり、酸化亜鉛の結晶系が六方晶であり、該熱線遮断膜のC u K α 線を用いたX 線回折法による六方晶酸化亜鉛の(0 0 2)回折線の回折角 2 θ(重心位置)の値が33.88 以上35.00 以下であることを特徴とする熱線運断膜。

【請求項2】 $CuK\alpha$ 線を用いたX線回折法による六方 晶酸化亜鉛の(002)回折線の回折角 2θ (重心位 置)の値が34、00 以上34、88 以下である 求項1記載の熱線運筋膜。

【請求項<u>3</u>】前記金属膜(A)はAgを主成分とする金属機である請求項<u>1または2</u>記載の熱領運断膜。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は耐久性、特に耐湿性や耐酸性の優れた熱線運筋膜に関する。

[0002]

【0003】とれば、室内からの熱線を反射することにより室内の温度低下を防止できる機能ガラスであり、暖房負荷を軽減する目的でおもに寒冷地で用いられている。また、太陽熱の熱線遮断効果も有するため、自動車の窓ガラスにも採用されている。透明でありかつ導電性を示すため、電巡遮蔽ガラスとしての用途もある。導電性ブリント等からなるバスバー等の過電加熱手段を設ければ、通電加熱ガラスとして用いることができる。

[0004] おもなしow-Eガラスとしては、2nO/As/2nO/ガラスという膜構成を有するものが挙げられる。しかし、このような膜では、耐擦像性、化学的安定性などの耐久性に欠けるため、単板で使うことができず、合わせガラスまたは復屋ガラスにする必要があった。

[0005] 特に耐湿性にも問題があり、空気中の湿度や合わせガラスとする場合の中間膜に含まれる水分により、白色斑点や白濁を生じる。また、2m〇は耐酸性も不十分であるため、空気中の酸性物質によって劣化する不安があった。このようなことから、単板での保管やハンドリングに注意を要していた。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来 技術が有していた上記の欠点を解決し、耐久性、特に耐

- 徿 1-

```
【公報程別】特許法算17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】第2部門第4区分
【発行日】平成11年(1999)8月3日
```

【公開香号】特開平4-357025

【公開日】平成4年(1992)12月10日

【年道号数】公開特許公報4-3571

[出願香号]特願平3-191063

【国際特許分類第6版】

B328 7/02 105 103 9/00 15/04 [FI] B328 7/02 105

<u>1</u>03 9/00 /

15/04

【手統領正書】

【提出日】平成10年7月6日

【手統領正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】熱線運断膜

【特許請求の範囲】

【請求項<u>1</u>】基体上に酸化物膜、金属鸌、酸化物膜、と交互に満層された(2n+1)層($n \ge 1$)からなる熱線遮断膜において、基体から見て、基体から最も優れた金属膜(A)の反対側に形成された酸化物膜(B)は、酸化亜鉛を主成分とする膜を少なくとも1層有す<u>る膜</u>であり、酸化亜鉛の結晶系が六方晶であり、該熱線遮断膜の $CuK\alpha$ 線を用いたX線回折法による六方晶酸化亜鉛の(002)回折線の回折角 2θ (重心位置)の値が33.88 以上35.00 以下であることを特徴とする熱線遮断膜。

【請求項2】 Cu K α 線を用いた X 線回折法による六方 晶酸化亜鉛の(002) 回折線の回折角2 θ (重心位 置) の値が34.00 以上34.88 以下である<u>請</u> 求項1記載の熱線運筋膜。

【請求項<u>3</u>】前記金属膜(A)はAgを主成分とする金属機である請求項<u>1または2</u>記載の熱線運断膜。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は耐久性、特に耐湿性や耐酸性の優れた熱線運筋膜に関する。

[0002]

【従来の技術】基体表面に酸化物膜、Ag膜、酸化物膜を順に結層した3層からなる膜、または酸化物膜、Ag膜、酸化物膜を順次結層した5層からなる膜等の(2n+1)層($n\ge 1$)からなる膜は、Low-E(Low-Emissivity)膜と呼ばれる熱線遮断膜であり、かかるLow-E膜を形成したガラスは、Low-Eガラスと呼ばれている。

[0003] とれば、室内からの熱線を反射することにより室内の湿度低下を防止できる機能ガラスであり、暖 房負荷を軽減する目的でおもに寒冷地で用いられている。また、太陽熱の熱線遮断効果も有するため、自動車の窓ガラスにも採用されている。透明でありかつ響管性を示すため、電磁遮蔽ガラスとしての用途もある。導管性ブリント等からなるバスパー等の道電加熱手段を設ければ、通電加熱ガラスとして用いることができる。

【① 0 0 4 】おもなし o w - E ガラスとしては、 2 n O / A 8 / 2 n O / ガラスという膜構成を有するものが学げられる。しかし、このような膜では、耐線優性、化学的安定性などの耐久性に欠けるため、単板で使うことができず、台わせガラスまたは復歴ガラスにする必要があった。

【0005】特に耐湿性にも問題があり、空気中の湿度や合わせガラスとする場合の中間膜に含まれる水分により、白色斑点や白濁を生じる。また、ZnOは耐酸性も不十分であるため、空気中の酸性物質によって劣化する不安があった。このようなことから、単板での保管やハンドリングに注意を要していた。

[0006]

- 絹 1-

湿性や耐酸性の優れた熱線遮断膜を提供しようとするものである。

[0007]

濁を生じる。

【課題を解決するための手段】本登明は、上述の課題を解決すべくなされたものであり、基体上に酸化物膜、金属膜、酸化物膜、と交互に積層された(2 n + 1)層(n ≥ 1)からなる熱線遮断膜において、基体から見て、基体から最も離れた金属膜(A)の反対側に形成された酸化物膜(B)は、酸化亜鉛を主成分とする膜を力なくとも1層有する膜であり、酸化亜鉛の結晶系が六方晶であり、該熱線遮断膜のCuKa線を用いたX線回折法による六方晶酸化亜鉛の(002)回折線の回折角2份(重心位置)の値が33.88以上35.00が下であることを特徴とする熱線遮断膜を提供する。【0008】以下に酸化物膜(B)について説明する。【0008】以下に酸化物膜(B)について説明する。【0009】上述のように、従来のしow-Eガラス(膜構成:2 n O/A g/Z n O/ガラス)の場合、や白板で室内放置すると、空気中の湿気により白色斑点や白

【0010】白色斑点や白濁の存在する膜を走査型電子 顕微鏡 (SEM) で観察することにより、膜の表面にひ びわれやしわの存在、及び膜の剥離の存在が確認された。 *【0011】この膜の剥離部について、A g および2 n の各元素について元素分析を<u>行っ</u>たところ、A g は剥離の有無にかかわらずほぼ一定置存在するのに対して、2 n は剥離部で検出置がほぼ半分になっていた。つまり、剥離は最上層の2 n O層とA g 層の界面で<u>起き</u>ていることがわかった。

【0012】次に、耐湿試験(50℃、相対湿度95% 雰囲気中、6日間放置)前後の試料をCuKα線を用いたX線回折法で調べた。六方晶酸化亜鉛の(002)回折線、立方晶Agの(111)回折線について、回折角20(ピークの重心位置)、結晶面間隔d、補分帽1、W. をそれぞれ表1に示す。

【0013】 X線回折法におけるビークのずれの程度により内部応力による格子歪の程度を検出することができる。2nO(b)/Ag/2nO(a)/ガラスという試料の場合、最上層の<math>2nO(b)によるビークが、2nO(a)によるビークの $5\sim15$ 倍の強さで検出されるため、試料全体における X線回折法の2nOのビークは、若干2nO(a)による影響があるかもしれないが、ほとんど最上層の六方晶2nO(b)によるビークと考えてよい。

[0014]

【表】】

		002回折線 耐湿試験後		1 1 四折線 耐掘試験後
2 θ (deg.)	33.78	33, 91	38.69	38.09
a (A)	2, 650	2.641	2.361	2.361
I. W. (deg.)	9. 510	0.623	9. 977	0.675

【0015】表1より、耐湿試験前のLow-E機の2nOの(002)回折線は、2nO粉末の2θ=34.44、と比較するとかなり位置がずれている。これは、結晶歪の存在を示唆している。この結晶歪は、機の内部応力によるものと考えられる。耐湿試験前サンブルでは、結晶面間隔deon=2.650人となっており、2nO粉末のdoen=2.650人と比較すると1.8%大きい。このことから、結晶がかなり大きな圧縮応力を受けていることがわかる。耐湿試験後のサンブルでは、doen=2.641人となっており、やや結晶盃が小さくなっている。これは、最上層の六方晶2nOの内部応力が、ひび、しわ、剥離により一部緩和されたことと対応している。

【0016】Agの(111)回折線に関しては、耐湿 試験後の補分幅が小さくなっていることから、耐湿試験 を経すことにより、Agが粒成長すると考えられる。

【① 017】つまり、白濁発生のメカニズムは、最上層のZnO膜が内部応力に耐えきれず、Ag膜との界面から剥離、破損し、次に銀の劣化、即ち位径が増大し、か

かる磁損した表面および大きな銀粒子により光が散乱されて自溺して見えるものと考えられる。表1の例では、内部応力は圧縮応力であるが、内部応力には圧縮応力と引張応力の2種類があり、いずれも機磁損の原因となると考えられる。以上のことから、湿気による自濁を抑えるためには、最上層2n〇膜の内部応力低減が有効であるととを見出した。

【①①18】図1に本発明の熱線遮断機の代表例の断面図を示す。図1(a)は、3層からなる熱線遮断機の断面図、図1(b)は、(2n+1)層からなる熱線遮断膜の断面図である。1は基体、2は酸化物膜、3は金層膜、4は内部応力の低い酸化物膜(B)である。本発明における基体1としては、ガラス板の他、プラスチック等のフィルムや板も使用できる。

【① 0 1 9】酸化物膜(B<u>)の</u>内部応力は<u>、成</u>機条件により大きく異なり、低内部応力の膜を成膜するときは、成膜条件を精密に制御する必要がある。膜の内部応力を低減化できる傾向を示す方法としては、成膜時(特にスパッタリング法による場合)の成膜雰囲気の圧力(スパ

- 絹 2-

特期平4-357025

ッタ圧力)を高くする、成勝中に基板加熱を施す等、成 腹条件を変える方法や、成勝後に加熱処理を施す方法等 が挙げられる。それぞれの具体的な条件は、成勝鉄置に 応じて選べばよく特に限定されない。

【①①20】酸化物膜(B)の膜材料としては、特に限定されない。1層でもよいし、多層でもよい。例えば、本発明の熱線遮断膜を内側にしてブラスチック中間膜を介してもう1枚の基体と積層して合わせガラスとする場合に、かかるブラスチック中間膜との接着力の調整、もしくは、耐久性向上の目的で中間膜と接する層として、100人以下の酸化物膜(例えば、酸化クロム膜)を形成する場合があるが、このような膜を含めて2層以上の模成とすることもできる。

【0021】酸化物膜(B)を構成する具体的な膜としては、特に限定されない。例えば、2nOを主成分とする膜、SnO。を主成分とする膜、TiO。を主成分とする膜、Cnらの2程以上を含む積層膜などが挙げられる。これらの機に、酸化状態で2nいよりイオン半径の小さい他の元素を添加すると、成膜条件によりかなりのバラツキがあるが、その膜の内部応力を低減できる傾向がある。

【0022】特に、酸化物膜(B)を構成するZnO膜に関しては、上途のように、六方晶酸化亜鉛の内部応力と、CuKα線を用いたX線回折による回折角2θ(章心位置)とがほぼ対応している。酸化亜鉛を主成分とする膜の結晶系は六方晶である。本発明の熱線遮断膜の耐久性向上のためには、熱線遮断膜のCuKα線を用いたX線回折において、六方晶酸化亜鉛の(002)回折線の回折角2θ(重心位置)が33.88°から35.00°までの間の値、特に、34.00°から34.88°までの値であることが好ましい。回折角2θが34.44°以下の値は圧縮応力、34.44°以上の値は引限応力、を示す。

【0023】 2nO 膜に、酸化状態で 2n いよりイオン半径の小さい他の元素を添加(ドープ)する場合にも、成膜条件により異なるが、内部応力を低減できる傾向があり、かかる元素としては、A !、S i、B 、T i、S n、Mg 、C r 等が挙げられる。 $\frac{0cm}{0}$ ってこれらのうちから少なくとも ! 種をドープした 2n O を主成分とする膜も、2n O 膜と同様に使用できる。ドープ量は、A 1. S i 、B 、T i 、S n 、Mg 、C r のうち少なくとも 1 種を に使用できる。ドープ量は、A 1. S i 、B 、T i 、S n 、Mg 、C r のうち少なくと も 1 種を 、D 2 n D 2 に の ので、D 3 に D 4 に D 4 に D 5 に D 6 に D 6 に D 6 に D 6 に D 6 に D 6 に D 6 に D 6 に D 6 に D 6 に D 7 D 9 回折線の回折角 D 6 に D 6 に D 6 に D 7 D 1 に D 1 に D 1 に D 1 に D 1 に D 2 に D 1 に D 1 に D 1 に D 1 に D 1 に D 1 に D 1 に D 1 に D 1 に D 1 に D 1 に D 2 に D 1 に D 1 に D 2 に D 1 に D 2 に D 1 に D 2 に D 1 に D 2 に D 3 に D 3 に D4 に D5 に D6 に D6 に D7 に D8 に D8 に D9 に

【0024】酸化物膜(B)の膜厚は、特に限定されないが、熱線遮断膜全体の色調、可視光透過率を考慮すると、200~700Aが望ましい。

【①①25】酸化物膜(B)を酸素含有穿田気中で反応性スパッタリングにより成膜する場合は、金属膜(A)の酸化を防ぐために、まず金属膜(A)上に酸素の少ない雰囲気中で薄い金属膜もしくは酸化不充分な金属酸化物膜を形成するのが望ましい。この薄い金属膜は、酸化物膜(B)の成膜中に酸化されて酸化物膜となる。したがって上述の酸化物膜(B)の好ましい膜厚は、かかる薄い金属膜が酸化されてできた酸化物膜の膜厚も含んだ膜厚である。本明細書において、金属膜3上に形成する酸化物膜に関しても、同様である。

【りり26】酸化物膜(B)としては、高内部応力の膜 と低内部応力の膜を組み合わせて2層以上の構成とした 多層膜を用いることもできる。低内部応力の膜として は、成膜条件によるが、比較的、7.0×10° dyn /cm¹以下の内部応力の低い膜が形成しやすい。Sn O、膜が挙げられる。具体的な例としては、2nO/S nO, /2nOt, SnO, /2nO/SnO, OL5 な3層系や、ZnO/SnO, /2nO/SnO, /2 nO\$, SnO, /2nO/SnO, /2nO/SnO 」のような5層系、あるいは同様に交互に積層した7層 系、9層系など、2m0膜と、5m0。膜を交互に積層 したものが挙げられる。酸化亜鉛1層の膜厚は200A 以下、好ましくは180A以下とするのがよい。特に好 ましくは100A以下として上記5層系で構成するのが 望ましい。成瞬時の生産性を考慮すると、各層の成膜速 度に比例した膜厚に調整して全体で450A程度の上記 5層系の積層膜が好ましい。

【0027】との場合、とれらの領層機を有する酸化物 膜(B)全体の内部応力<u>は</u>. 1.1×10¹⁰ dyn/c m¹ 以下であることが好ましい。

【①①28】このように、酸化物膜(B)として高内部 応力の膜と低内部応力の膜を組み合わせて2層以上の構成とした多層膜を用いる場合、合計200~700Aで あることが好ましい。 積層数及び1層の膜厚は、 装置に 応じて選べばよく特に限定されない。 また、各層の膜厚がそれぞれ異なってもよい。

【0029】酸化物膜(B)1層(450A)の内部応力、および、ガラス/2nO(450A)/Ag(100A)の上に同様の酸化物膜(B)(450A)をスパッタリング法により形成した熱線遮断膜の六方晶酸化亜鉛の(002)回折線の回折角20(重心位置)と、かかる熱線遮断膜の耐湿性の関係を衰2に示す。

【0030】 【表2】

特闘平4-357025

	酸化物膜 (B) 450Å		酸化物膜(B) /Ag /ZnO/ ガラス 450Å 100Å 460Å			
	材 料	内部応力 ^f (dyn/cz ^f)	2ng の002 回折線 回折角 2 g (deg.)	附極性		
1	2 n O	1.5×1010	33.78	×		
2	ZnO	1.0×10 ¹⁰	33.89	۵		
3	ZnO	6.3×10°	34. 10	0		
4	ZnO	1.0×10°	34.42	0		
5	AlドープZnO	6.2×10°	34. 10	0		
6	BドープZnO	9.5×10°	33.89	0		
7	SiドープZnO	7.8×10°	33.99	0		
8	TIドープZnO	4.6×169	84.21	0		
9	CrドープZnO	6.1×10°	34.12	0		
10	MgドープZnO	7.9×10°	33.99	0		
11	SnドープZnO	5.7×10°	34. 18	0		
12	2n0/Sn0 ₂ /2n0					
	/Sa02/Zn0	9. 2×10°		0		
•	・内部応力はすべて圧縮応力					

【0031】耐湿性は、50℃、相対湿度95%の雰囲 気中に6日間放置するという試験を行い、評価した。

【0032】評価基準は、 膜の端部付近に白濁がなく、 直径1mm以上の白色斑点が現れなければ〇、膜の端部 付近に白濁がなく、直径1~2 mmの白色斑点が現れた ものを△、膜の端部付近に白濁が現れたものまたは直径 2mm以上の白色斑点が現れたものを×とした。

[0033] Al, Si. B, Ti. Sn, Mg. Cr のドープ登は、すべて、これとの絵堂に対して原子比で 4%である。

【0034】サンブル2は、サンブル1より、成膜時の 雰囲気の圧力を高くしたもの、サンブル3は、サンブル 1より、成膜時の基板温度を高くしたもの、サンブル4 は、成膜した後に加熱したものである。

【()()35】表2より、熱線遮断膜の耐湿性は、膜材料 や、単層、多層によらず、内部応力や、2n0の(00 2) 回折線の回折角2 θ (重心位置)によることがわか

【()()36】酸化物膜(B)以外の酸化物膜2の材料 は、特に限定されない。ZnO、SnO,、TiO.、 これらの2種以上を含む積層膜、これらに他の元素を添 加した膜等が使用できるが、さらに、生産性を考慮する と、ZnO膜、SnO、膜、ZnOとSnO、とを交互 に2層以上補層させた膜、AI、Si、B、Ti、S n、Mg、Crのうち少なくとも一つを2nとの総置に 対し合計10原子%以下添加した2n0膜が好ましい。 【()()37】色調、可視光透過率を考慮すると、酸化物 膜2は200人~700人であることが望ましい。 補層 膜の場合、合計200人~700人であればよく。それ ぞれの層の膜厚は限定されない。

【① 0 3 8] 特に、酸化物膜、金層膜、酸化物膜、金属 膜、酸化物膜、という5層構成、あるいは5層以上の膜 模成の熱線運断膜の場合、最外層の酸化物膜(B)以外 の酸化物膜2の内部応力は1.1×10¹⁰dyn/cm * 以下であることが望ましい。

【①①39】本発明における金属膜3としては、Ac 膜、またはAu、Cu、Pdのうちの少なくとも一つを 含むAgを主成分とする膜などの、熱線遮断性能を有す る膜が使用できる。金属膜3は、かかる熱線運断性能を 有する金属膜の他に、各種の機能を有する金属層を有し ていてもよい。例えば、熱線遮断性能を有する金属膜と 酸化物膜(B)や酸化物膜2との間の接着力を調整する 金属層や、熱線遮断性能を有する金属膜からの金属の拡 散防止機能を有する金属層等が挙げられる。

【① 040】 これらの機能を有する金属層を構成する金 屋の倒としては、2n、Al、Cr. W、Ni. Ti や、これらのうち2種以上の金属の合金等が挙げられ 3.

【①①4.1】これらの金属層を含む金属膜3全体の膜厚 としては、熱線遮断性能及び可視光透過率等とのかねあ いを考慮して、50A~150A、特に100A程度が 適当である。

[0042]

【実施例】 (実施例1) 直流スパッタリング法により、

- 縞 4-

ガラス基板上に、Ar:O₂ = 2:8の6.5×10¹⁷ Torrの雰囲気中で、A1を2nとの総置に対してA 1を3.0原子%含む金属をターゲットとして、AIFープZnO膜を450点形成し、次いで、Arのみの6.5×10¹⁷ Torrの雰囲気中で、Agをターゲットとして、Ag膜を100点形成し、次いで雰囲気を変えずに、A1を2nとの総量に対して3.0原子%添加した金属をターゲットとして、20点程度のごく薄いA1ドープ2n膜を形成し、最後に、Ar:O₂ = 2:8の6.5×10¹⁷ Torrの雰囲気中で、A1を2nとの総量に対して3.0原子%添加した金属をターゲットとして、上記Ag膜上にA1Fープ2nO膜を形成した。

【0043】AIドープZnO膜の成勝中に、AIドープZn膜が酸化雰囲気中で酸化されてAIドープZnO膜となったので、AI原上に形成されたAIドープZnO膜の絵膜厚は、450Aであった。成膜中の基板温度は室温、スパッタ電力密度は、AIドープZnO膜の成膜時には、0.7W/cm¹であった。

【0044】得られた熱線遮断膜をX線回折法で調べたところ、2n0の(002)回折線の回折角2θ(重心位置)は34.12°であった。同様の条件で作製したA1ドープ2n0膜1層(450A)の内部応力は6.2×10°dyn/cm²であった。

【① 0.4.5】上記熱級選断機について、5.0℃、相対湿度9.5%の雰囲気中に6日間放置するという耐湿試験を行った。耐湿試験後の外額は、ごく微小の斑点は見られたものの、目立った白色斑点及び白濁は観察されず良好であった。耐湿試験後の機表面のSEM写真において、膜表面に、ひびわれ、しわ、剝離はほとんど観察されなかった。

【① ① 4 6】上記熱級連斯鸌を形成したガラスを、膜を内側にして、プラスチック中間膜を介してもう1枚のガラス板と積層して合わせガラスとした。かかる合わせガラスについても同様の耐湿減験を行った。耐湿減験14日目でも白濁や斑点は全く生じていなかった。

【0047】(実施例2) RF (高周波) スパッタリング法により、ガラス基板上に2nO膜、Ag膜、AlFープ2nO膜をそれぞれ450A、100A、450Aの機厚で、順次債屋させて、熱線遮断機を作成した。ターゲットは、それぞれ、ZnO、Ag、Al.O.を含むZnO(ZnO 98重量%、Al.O.2重量%)を用い、Arガスによりスパッタリングを行った。スパッタ圧力は1.8×10⁻¹Torr、基板温度は室温、RFスパッタ電力密度は3W/cm¹であった。

【0048】得られた熱線遮断膜をX線回折法で調べた ところ、2nOの(002)回折線の回折角20(重心 位置)は34.00°であった。上記と同様の条件で作 製したAIF-ブ2nO機の内部応力は6.2×10° dyn/cm¹ であった。以上の順について、上記宴総例1と同様の耐湿試験を行った。試験後の順は、どく微小の班点は存在するが、目立った白色斑点及び白濁は見られず、耐湿性は良好であった。

【0049】(実施例3)上記実施例2と同様の方法により、2nO/SnO、/ZnO/SnO、/ZnO/SnO、/ZnO/AnO/Ag/2nO/ガラスという膜棒成のLow-E膜を作製した。Agは100点、Agとガラスの間のZnOは450点、Agの上の2nOおよびSnO、膜はいずれも90点であった。2nO及びAgはZnO及びAgターゲットをArガスでスパッタリングし、SnO、はSnO、ターゲットをArとO、との混合ガスでスパッタリングして得た。スパッタ圧力、基板温度、2nO及びAg成膜の際のスパッタ電力は上記実施例と同様である。SnO、成業の際はスパッタ電力密度は1W/cm・Ar:O、ガス流費比は8:2であった。

【0.050】上記と同様の条件で作製した、2n0/Sn0、2n0/Sn0、2n0勝の内部応力は9、 2×10^3 dyn/cm³ であった。とこで得た熱複選断機の耐湿性は、上記実施例と同様良好であった。

【①051】(実施例4)上記実施例3と同様の方法により、2nO/SnO、/ZnO/SnO、/ZnO/SnO、/ZnO/ Ag/2nO/SnO、/ZnO/SnO、/ZnO/ ガラスという機構成の熱線遮断膜を作製した。Agは1 00Å、2nOおよびSnO、膜はいずれも1層90Å であった。ターゲット及びスパッタリングガス、スパッタ圧力、基板温度、パワー密度は実施例3と同様であった。

【0.052】との条件で作製した、 $2nO/SnO_1/2nO$ 勝の内部に方は 9.2×10 $2nO/SnO_2/2nO$ 勝の内部に方は 9.2×10 $2nO/SnO_2/2nO$ であった。得られた熱線運断機の耐湿性は、上記実施例と同様良好であった。

【0053】(実施例5)上記実施例2と同様の方法により、ガラス基板上に2nO膜、Ag膜、2nO膜をそれぞれ450A、100A、450Aの膜厚で、順次論層させた。ターゲットは、2nO、Agを用い、Arガスによりスパッタリングを行った。スパッタ圧力、基板温度、スパッタ電力密度は実施例2と同様である。成膜後の膜をN、雰囲気中400℃で1時間加熱処理を行った。

【① 054】 加熱処理後の熱線遮断膜をX線回折法で調べたところ、ZnO(① 02)回折線の回折角20(章 心位置)は34.42°であった。この熱線遮断膜の耐湿性は、上記実施例と同様良好であった。

【0.055】(比較例1)上記実施例と同様の方法により、ガラス基板上に2nO機、Ag機、2nO機をe やれ450A、100A、450Aの機厚で、順次補層させた。ターゲットは、2nO、Agを用い、Arガスによりスパッタリングをfつた。スパッタ圧力、基板温度、スパッタ電力密度は実施例2と同様である。

一浦 5-

 $[0\,0\,5\,6]$ 得られた熱線遮断膜をX線回折法で調べたところ、 $2\,n\,O\,(0\,0\,2)$ 回折線の回折角 $2\,\theta\,$ (重心位置)は $3\,3\,.\,7\,8$ であった。この条件で作製した $2\,n\,O$ 関の内部応力は $1\,.\,5\,\times\,1\,0^{\,1\,0}\,d\,y\,n\,/\,c\,m^{\,1}$ であった

【① 057】耐湿試験後の熱線遮断機は、全面がうすく 白濁しており。直径 1 mm以上のはっきりした白色斑点 もかなり見られた。耐湿試験後のSEM写真によれば、 膜表面全体にわたって、ひびわれがひろがっており、膜 の破損が著しいととがわかった。

【① 0 5 8】上記熱線運断機を形成したガラスを、膜を内側にして、プラスチック中間膜を介してもう1枚のガラス板と積層して合わせガラスとした。かかる合わせガラスについても同様の耐湿試験を行った。耐湿試験14日目には白濁や斑点がはっきり認められた。

【0059】(実施例6) Zn、Sn. Agの金属ターゲットをそれぞれ用いて、Ag膜はアルゴン雰囲気中で直流スパッタリング法により、SnO。膜、2nO膜は酸素含有雰囲気中で反応性直流スパッタリング法により、ZnO/SnO。/ZnO/SnO。/ZnO/Ag/ZnO/SnO。/ZnO/SnO。/ZnO/がラスという膜構成の熱線遮断膜を作製した。Agは100人、2nO、SnO。はいずれも1層90人であった。かかる熱線遮断膜付きガラスの可視光線透過率は86%、エミッシピティは0.06であった。

【0060】との熱線遮断機付きガラスを1規定の塩酸に浸渍するという耐酸性試験を行った。浸渍後2分までは変化がなかったが、3分後には、機の蟾から一部茶色っぽく変色しばじめ、5分後には、機の一部に剥削している部分が見られた。

【0061】(比較例2) Zn、Agの金属ターゲットをそれぞれ用いて、Ag膜はアルゴン雰囲気中で直流スパッタリング法により、ZnO膜は酸素含有雰囲気中で反応性直流スパッタリング法により、ZnO/Ag/2nO/ガラスという膜構成の熱線遮断膜を作製した。Agは100A、ZnOは450Aであった。かかる熱線

返断膜付きガラスの可視光線透過率は86%、エミッシピティは0.06であった。

【0062】この熱線運断機付きガラスを1規定の塩酸に浸渍するという耐酸性試験を行った。浸漬直後から膜が剥離し始め、5分後には、熱線運断機が全部ガラスから剥離し、消失した。

[0063]

【発明の効果】本発明による熱線遮断機は、耐湿性および耐酸性が善しく改善されている。このため、単板での取扱が容易になると考えられる。また単板での室内長期保存が可能になる。さらに、自動車用、建築用熱線遮断ガラスの信頼性向上につながる。また、合わせガラスとした際にも中間機が含有している水分によって劣化することがないので、自動車用、建築用等の合わせガラスの耐久性が向上する。

【① 0 6 4 】本発明の熱線遮断膜は、金属膜を有しているため、熱線遮断性能とともに導電性もある。したがって、本発明の熱線遮断膜は、この導電性を利用して、程々の技術分野に使用できる。例えば、エレクトロニクス分野においては、電極として(太陽電池の電極などにも使用できる)、また、通電加熱窓においては、発熱体として、窓や電子部品においては、電磁波遮蔽膜として、使用できる。場合によっては、本発明の熱線遮断膜は、基体の上に、各種の機能を有する膜を介して形成することもできる。このような場合には、本発明の熱線遮断膜の各膜の最適膜厚を選択するなどにより、その用途に応じて、光学性能を調節できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による熱線遮断膜をガラス上に形成した 熱線遮断ガラスの一例の断面図

【符号の説明】

- 1 基体
- 2 酸化物膜
- 3 金属膜
- 4 酸化物膜(B)